

ジメチレンシクロヘプタジエン類およびホモヘプタフルベンの合成に関する研究

著者	小田 晃規
号	675
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/10097/24274

氏名・（本籍）	お だ みつ のり 小 田 晃 規
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 675 号
学位授与年月日	昭和 5 5 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学第二専攻
学位論文題目	ジメチレンシクロヘプタジエン類および ホモヘプタフルベンの合成に関する研究
論文審査委員	（主査） 教 授 高 瀬 嘉 平 教 授 向 井 利 夫 教 授 伊 東 豊 信 教 授 浅 尾 信

論 文 目 次

第 1 章 緒 論

第 2 章 3,4-ジメチレンシクロヘプター 1,5-ジエンの合成と反応

第 3 章 1,2-ホモヘプタフルベンの合成と反応

第 4 章 2,3-ジメチレンシクロ〔 3.2.0 〕-6-ヘプテンの合成と熱反応

第 5 章 5,6-ジメチレンシクロヘプター 1,3-ジエンの合成

第 6 章 結 び

論文内容要旨

第1章 緒 論

近年ポリメチレンシクロポリエンの合成研究が盛んに行なわれており、小中員環ジメチレンシクロポリエンのうち、偶数員環化合物では環を構成する炭素は全て sp^2 炭素であり、環内 π 電子の共役がその化合物の物性および化学反応性に大きく寄与することが考えられ、興味ある化合物である。これに対して、奇数員環化合物ではメチレン炭素が挿入され共役が切断されるが、偶数員環化合物との比較、およびそれと等電子イオン種化合物の合成中間体として興味を持たれる化合物である。ジメチレンシクロヘプタジエンには4つの異性体が考えられ、このうち(1)、(2)は隣接位にエキソメチレンを有し、7員環を含む縮合多環系化合物の合成中間体としても興味が持たれる。本論文では以上のような観点から、(1)、(2)と(2)の原子価異性体である(5)の合成と化学反応性について、更にはこれらと異性体であり、母体としては未知の1,2-ホモヘプタフルベン(6)の合成と興味ある反応性についての知見を論述した。(4)は既にその合成が報告されており、(2)はその異性体(7)の熱異性化の中間体として捕捉されているが、単離はされていない。(1)、(2)の合成計画として、その反応性の高いと思われるエキソジメチレン部分を後から導入することを考慮すると、(1)については前駆体(8)、(9)を、(2)については前駆体(10)、(11)を考えることができる。本研究では(1)については(8)から、(2)については(10)、(11)から、更に(5)については(11)からそれぞれ合成を検討した。

第2章 3,4-ジメチレンシクロヘプター 1,5-ジエンの合成と反応

(1)の前駆体(8)はシクロヘプタトリエンの3,4-位に炭素1個からなる官能基を有し、その位置選択的合成が問題となる。現在までのところその有効な合成列はないが、本研究では以下のように既知の(12)から2つの経路で(13)の合成を達成した。即ち、(12)をN-ブロモスクシンイミド(NBS)で臭素化し主生成物として得られる(14)を、 NEt_3 で脱臭化水素すると排他的に(13)が得られた。一方、(12)を臭素で処理して高収率で得られる(15)を、ベンゼン加熱還流下 NEt_3 で脱臭化水素すると若干の(13)を伴って(13)が高収率で得られた。(15)の脱臭化水素反応における最初の生成物は、その1,4-位で脱臭化水素した(17)であった。更に、反応途中に(14)が検出されることと、生成物間における二重結合の移動が見られないことから、この脱臭化水素の反応機構を次のように考えている。即ち、(17)から塩基により二重結合が移動し、(18)を生成し、更に臭素の移動により(14)を与え、このものから1,6-位での脱臭化水素により(13)を生成するのが主経路と考えている。(13)を水素化アルミニウムリチウムで還元した後、三臭化リンで処理することによって前駆体(8; $X = Br$)を得た。(8; $X = Br$)をジメチルホルムアミド(DMF)中亜鉛-銅で処理すると目的とする(1)が無色の空気に不安定な油状物として単離された。(1)は不活性気体雰囲気下希薄な溶液中では安定に保存し得るが、濃厚な

溶液中では除々に二量化して(19)を生成する。(1)はその気相中の熱反応($> 460^{\circ}\text{C}$)によってインダン(20)へ異性化するが、その溶液中における光反応では明確な生成物を得ることはできなかった。又、(1)は予想通り各種ジエノフィルと室温で容易にDiels-Alder付加体を与え、特にベンゾシクロブタジエン及びシクロペンテンー1,3-ジオンとの反応では興味ある炭素骨格を有する(21)及び(22)を得ることができた。これらは今後7員環を含む縮合多環系非ベンゼン系芳香族化合物の合成に有用と思われる。本章では更に選択的に得ることのできた3,4-ジ置換シクロヘプタトリエンの化学反応性について種々検討した。このうち、(8; X=Br)とNaCNを極性溶媒中反応させると(23)が得られる。又、(8; X=Br)からテトラヒドロアズレン骨格を有する(24)、およびそのチア誘導体(25)へ変換できた。

第3章 1,2-ホモヘプタフルベンの合成と反応

(1)から(2)の合成を目的として、(11; X=Br)の $t\text{-BuOK}$ による脱臭化水素反応によって(6)が生成することを見い出した。前駆体(11; X=Br)は以下のように合成した。既知の(26)にジプロモカルベンを作用させて得られる(27)を酢酸中、酢酸銀で処理すると高収率で(28)が得られた。(28)を加水分解して得られる(29)を、先にNaHで処理してアルコキシドとし、続いて液体アンモニア中ナトリウムで処理して(30)を得た。これを三臭化リンで処理して(31)とした後、極性溶媒中脱臭化水素して(32)とした。(32)に臭素ートリフェニルホスフィンを反応させ(11; X=Br)を得ることができた。(11; X=Br)をジメチルスルホキシド(DMSO)中過剰の $t\text{-BuOK}$ で脱臭化水素を行なうと、当初予想した(2)は全く得られず、(6)が54%の収率で得られた。一方、(11; X=Br)を1当量の $t\text{-BuOK}$ で処理すると(33)が得られることから、(6)は(33)の脱プロトンにより生成するアニオン(34)を経て生成したものと考えられる。(6)は空気に不安定な無色の油状物で、既知の結果から予想されるようにホモ芳香族性は示さない。(6)はN-フェニルトリアゾリンジオン(NPTAD)と室温で容易に反応し、二種の1:1付加体(35)、(36)を与えることを見い出した。(35)は(6)の7員環ジエン部との $[4\pi_s + 2\pi_s]$ 型付加により協奏的に生成したと考えられるが、(36)はWoodward-Hoffmann則に合致した $[(2\sigma_s + 6\pi_s) + 2\pi_s]$ 型の協奏反応によるか、ホモトロピリウムカチオンを含む(37)を経る段階的反応のいずれかと思われる。そこで反応の溶媒効果を検討したところ、溶媒の極性が大きくなると(36)の生成比率が増大することから段階的に(37)を経て生成すると考えるのが妥当である。(36)は結晶では安定であるが、溶液中では除々に変化し原子価異性体(38)との平衡混合物となる。水素核磁気共鳴スペクトルから求めた異性化の反応速度よりその活性化エネルギー E_a は25.9 kcal/molであり、既知の同様な異性化のそれ(22-27 kcal/mol)とはほぼ同じ値となっている。(36)の豊富な混合溶液はNPTADと室温ではすぐに反応しないが、(38)の豊富な混合溶液では容易に反応し、その6員環ジエン部とのDiels-Alder付加体(39)が得られた。

第4章 2,3-ジメチレンビスクロ〔3.2.0〕-6-ヘプテンの合成と熱反応

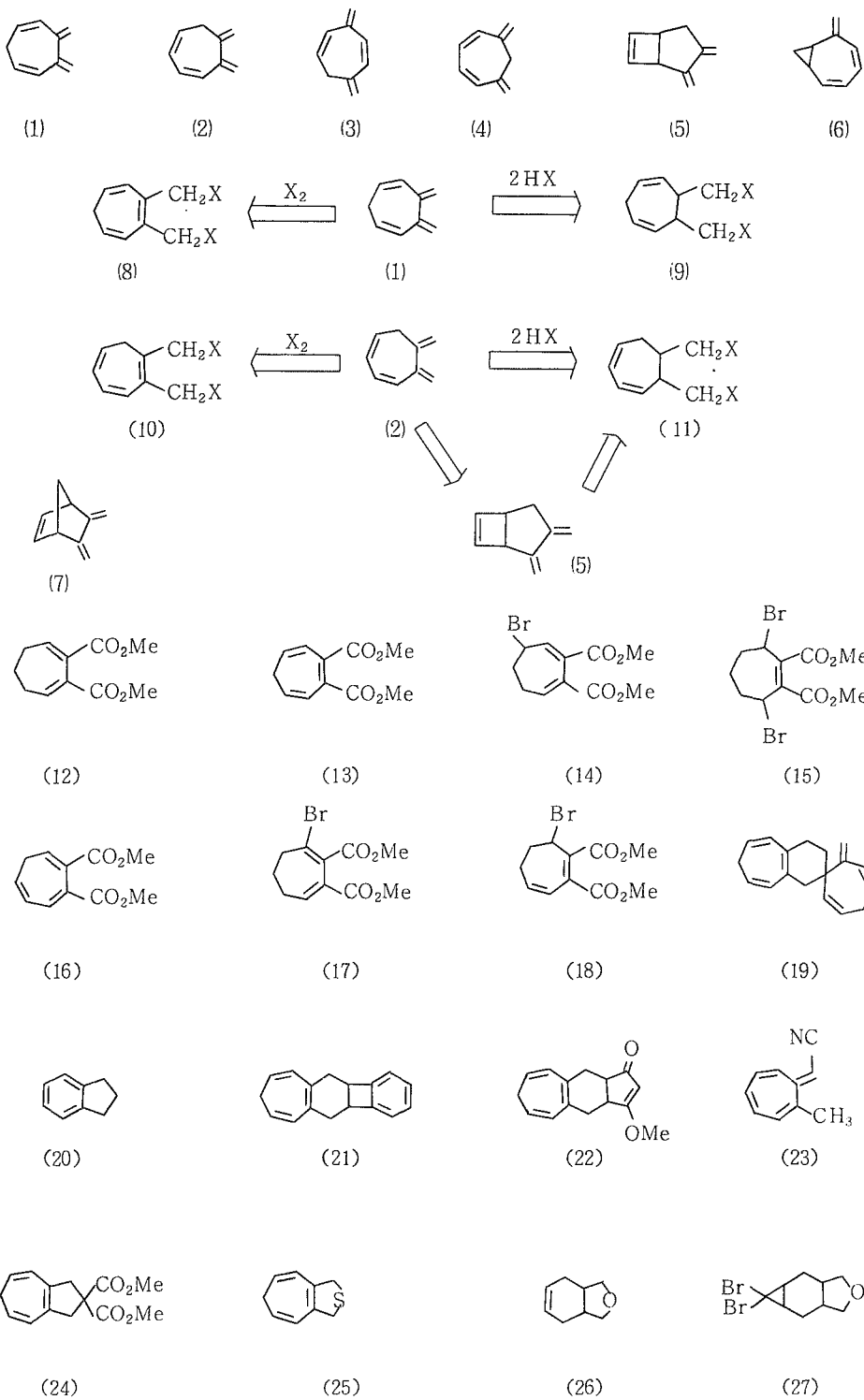
(11)における脱離基を変えた場合の(2)への誘導ならびに(11)から(5)の合成を検討した。(11; X=Br)をゼレノフェノキシドと反応させてジゼレニド(11; X=SePh)を得た。これを過ヨウ素酸ナトリウムで酸化した後、N-フェニルマレインイミド(NPMI)の存在下加熱すると(2)とNPMIとのDiels-Alder付加体(40)が得られた。しかし、この反応条件下では(2)を単離するには至らなかった。一方、(11; X=Br)を光照射してビスクロ体(41)とした後、テトラヒドロフラン中^tBuOKにより脱臭化水素することによって(5)を得ることができた。(5)は(1)、(6)に比べて安定であり、取扱いも容易な化合物である。(5)のシクロブテン環の開環によって(2)への誘導が考えられるが、(5)の気相中の熱反応(>400℃)によって後章で得られた(2)の生成を確認することができた。しかし、(2)への十分な変換がなされる前にインダンへの異性化が起り、この条件下でも(2)を単離するには至らなかった。

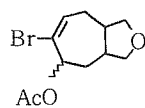
第5章 5,6-ジメチレンシクロヘプター1,3-ジエンの合成

そこで、さらに(2)の温和な条件による合成を目的として、前駆体(10)からの誘導を検討した。(10)は(8)と同様にその位置選択的な合成が問題となるが、以下のようにその合成を達成できた。即ち、既知の(42)を2当量のNBSで臭素化すると(43)が主生成物として得られ、これをDMF中亜鉛-銅で処理すると(44)が得られた。(44)をDMF中ジメチルスルホキシウムメチリドと反応させると、若干の(45)を伴って(46)が得られた。(46)を1当量のNBSで臭素化すると、若干の(47)を伴って(48)が高収率で得られる。(47)は(46)に2個の臭素が導入された後生成したと考えられる。(48)をDBUで脱臭化水素することにより、選択的に(49)だけを得ることができた。この合成法は他のジ置換シクロヘプタトリエンの合成にも応用可能と思われる。(49)を水素化アルミニウムで還元して(10; X=OH)とした後、三臭化リンで処理することによって(10; X=Br)を得ることができた。(10; X=Br)を、(1)の合成の場合と同様に、DMF中亜鉛-銅で処理することによって、目的とする(2)を空気に不安定な無色の油状物として単離することができた。(2)は(1)と同様にテトラシアノエチレン、およびNPMIと容易に反応しDiels-Alder付加体(40)、(50)を与える。しかし、その合成が長段階におよび、また低収率な所もあり、その詳しい化学反応性を検討するには至らなかった。

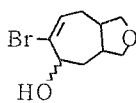
第6章 結 び

以上本論文の総括を行った。

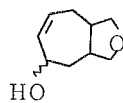




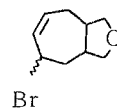
(28)



(29)



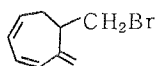
(30)



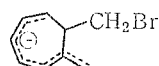
(31)



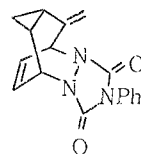
(32)



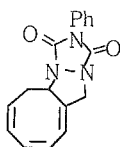
(33)



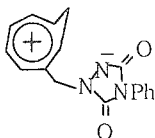
(34)



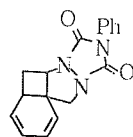
(35)



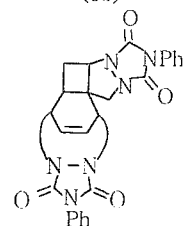
(36)



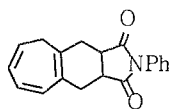
(37)



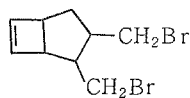
(38)



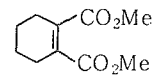
(39)



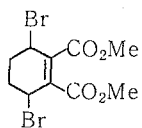
(40)



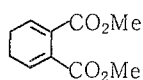
(41)



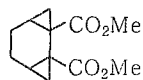
(42)



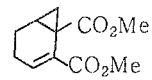
(43)



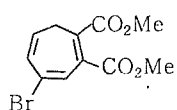
(44)



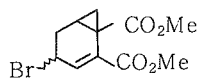
(45)



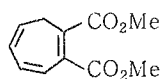
(46)



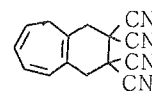
(47)



(48)



(49)



(50)

論文審査の結果の要旨

本論文はジメチレンシクロヘプタジエン類およびホモヘプタフルベン等の7員環を含む C_9H_{10} 炭化水素異性体の合成を行なうと共に、その物性および化学性について検討したものである。

第1章では本研究の目的及び意義を解説し、かつこの分野での従来の研究を総括し、更に研究計画と得られた研究結果を概説している。

第2章では3,4-ジメチレンシクロヘプター1,5-ジエン(I)を合成するため、まず3,4-ジ置換シクロヘプタトリエンの選択的合成法の開発を行った。即ち、2,3-ジエトキシカルボニルシクロヘプタジエンの臭素化続いてトリエチルアミンで脱臭化水素し、目的とするジエステルを得た。この際脱臭化水素の機構についても論じている。ジエステルを還元後ビスプロモメチル体へ導き、これを銅-亜鉛で還元し、目的とするテトラエン(I)を不安定な油状物として単離した。(I)のスペクトルについて議論すると共に、オレフィンと付加反応を行ない容易にトロピリデンを含む二環性及び三環性の付加体を得た。

第3章では5,6-ジメチレンシクロヘプター1,3-ジエン(II)を合成する目的で、まず5,6-ジ置換シクロヘプター1,3-ジエンの選択的合成を検討した。プタジエンと無水マレイン酸付加体から出発し7段階を経て5,6-ビスプロモメチルシクロヘプター1,3-ジエン(III)とした。(III)を $t\text{-BuOK}$ と処理したところ(II)は得られずに未知の1,2-ホモヘプタフルベン(IV)が生成することを見出した。(IV)の構造はスペクトルデータより決定した。更に(IV)はN-フェニルトリアゾリンジオンと反応し、定量的に2種の1:1付加物を得ている。その一つは $(4\pi + 2\pi)$ 付加体であり、他方は三員環の開裂したシクロオクタトリエンを含む新規な $(6\pi + 2\sigma + 2\pi)$ 付加体である。更に後者は溶液中でシクロオクタジエン体へ異性化する。この異性化の速度論的測定を行なうと共に、この異性体が生じたジエノフィルと容易に多環性の付加体を与えることを見出した。

第4章では先に得た(III)の光環化を経て2,3-ジメチレンビシクロ[3.2.0]-6-ヘプテン(V)を合成した。(V)を $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲で熱反応を行ない、(II)の生成を付加体として確認しているが、更にインダンへの異性化が進行することから(II)の合成法としては不適であると結論している。

第5章ではジヒドロフタル酸エステルから選択的に1,2-ジ置換シクロヘプタトリエンを得、これから3段階で(II)を単離することに成功している。(II)のスペクトルを議論し、またジエノフィルとの反応で付加体を得ている。

以上のように、それぞれ基本的でかつ興味ある4種の C_9H_{10} 炭化水素の選択的合成に成功するとともに新規な付加反応を見出し、かつ付加反応によって新しい芳香族系化合物の合成への展望を開拓した。以上の成果は有機化学の分野に貢献するところ大であり、提出者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって小田晃規提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。